



20 OCT 2004

PCT/EP200 4 / 0 5 2 2 9 1

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 29 OCT 2004

WIPO

PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

 01 825 83 85 87  
 0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>29 sept 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>03 11391</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>29 SEP. 2003</b>		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Francis LEYDER ATOFINA Research Zone Industrielle C B - 7181 Seneffe (Feluy) Belgique	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> F-884 FR			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Polyéthylène bimodal			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA Research	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	Zone Industrielle C	
	Code postal et ville	B 7 1 8 1 Seneffe (Feluy)	
	Pays	Belgique	
Nationalité		Belge	
N° de téléphone (facultatif)		00-32-64-514111 N° de télécopie (facultatif) 00-32-64-514657	
Adresse électronique (facultatif)		atofina.felr-feluy-patents@atofina.com	

REMISE DES PIÈCES DATE <b>29 sept 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>03 11391</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
DB 540 W / 210502			
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom		LEYDER	
Prénom		Francis	
Cabinet ou Société		ATOFINA Research	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	Zone Industrielle C	
	Code postal et ville	B 7 118 11	
	Pays	Belgique	
N° de téléphone (facultatif)		00-32-64-514111	
N° de télécopie (facultatif)		00-32-64-514657	
Adresse électronique (facultatif)		atofina.felr-feluy-patents@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Francis LEYDER Mandataire agréé près l'office belge de la propriété industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
 Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.../1...



REMISE DES PIÈCES DATE <b>29 sept 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>03 11391</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	
Vos références pour ce dossier (facultatif)		F-884 FR	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		Centre National de la Recherche Scientifique	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement public	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	3, Rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75101 Paris	
	Pays	France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville	_____	
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		Francis LEYDER Mandataire agréé près l'office belge de la propriété industrielle	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

## POLYETHYLENE BIMODAL.

Cette invention reporte l'obtention de polymères possédant une distribution de poids moléculaire bimodale.

Dans de nombreuses applications où les polyoléfines sont utilisées, il est souhaitable que le polymère utilisé possède de bonnes propriétés mécaniques. Il est connu que, en général, les polymères de haut poids moléculaires possèdent de bonnes propriétés mécaniques. En outre, les polyoléfines doivent souvent subir des transformations (comme des procédés de moulage, d'extrusions ou autres) afin d'obtenir le produit final, il est aussi nécessaire que le polymère utilisé ait de bonnes propriétés de transformations. Cependant, contrairement aux propriétés mécaniques des polymères, les propriétés de transformation sont améliorées lorsque les masses moléculaires de polymères diminuent.

Ainsi, un problème se pose afin de fournir des polymères qui possèdent simultanément de bonnes propriétés mécaniques et de bonnes propriétés de transformations. Des tentatives ont été réalisées dans le passé pour résoudre ce problème en produisant des polymères ayant à la fois, une composante à haut poids moléculaire (HMW) et une composante à faible poids moléculaire (LMW). Ces polymères possèdent soit une large distribution de poids moléculaire (MWD), soit une distribution multimodale de poids moléculaire.

Il y a différentes méthodes pour la production de polymère de large distribution de poids moléculaires ou multimodale. Les polymères individuels peuvent être mélangés par fusion, ou peuvent être formés dans différents réacteurs en série. L'utilisation de catalyseur à double site pour la production de résine polymère bimodale dans un réacteur unique est bien connue.

Des catalyseurs de chrome utilisés pour la production de polyoléfines permettent d'élargir la distribution des poids moléculaires et peuvent, dans certains cas, produire une distribution de poids moléculaires bimodale mais souvent la partie à faible poids moléculaire de ces résines contient une quantité importante de comonomère. Tandis qu'une large distribution de poids moléculaires fournit des propriétés de transformation acceptables, une distribution en poids moléculaire bimodale peut fournir d'excellentes propriétés.

Les catalyseurs de Ziegler-Natta sont connus pour être capable de produire du polyéthylène bimodal en utilisant deux réacteurs en série. Typiquement, dans le premier réacteur, un homopolymère de faible poids moléculaire est formé par réaction entre l'hydrogène et l'éthylène en présence d'un catalyseur de Ziegler-Natta. Il est important qu'un excès d'hydrogène soit utilisé dans ce procédé et, en conséquence, il est nécessaire d'enlever tout l'hydrogène issu du premier réacteur avant que le produit soit introduit dans le second réacteur. Dans le second réacteur, un copolymère d'éthylène et d'hexène est réalisé de sorte à produire un polyéthylène de haut poids moléculaire.

Les catalyseurs de type métallocène sont aussi connus dans la production de polyoléfines. Par exemple, EP-A-0619325 décrit un procédé de préparation de polyoléfines ayant une distribution de poids moléculaire bimodale. Dans ce procédé, un système catalytique possédant deux métallocènes est employé. Les métallocènes utilisés sont, par exemple, le bis(cyclopentadienyl)dichlorozirconium et l'éthylène-bis(indényle)dichlorozirconium. En utilisant ces deux différents catalyseurs de type métallocène dans le même réacteur, une distribution de poids moléculaire est obtenue, laquelle est au minimum bimodale.

Un problème avec les polyoléfines bimodales connues est que individuellement les composés polyoléfiniques sont très différents de par leurs poids moléculaires et leurs densités, ils peuvent ne pas être miscible ensemble comme désiré et des

conditions d'extrusion dures ou des extrusions répétées sont nécessaires, ce qui peut conduire à une dégradation partielle du produit final et/ou à des coûts supplémentaires. Par conséquent les propriétés optimums mécaniques et de transformation ne sont pas atteintes dans la polyoléfine finale produite. Par conséquent, de nombreuses applications requièrent des polymères améliorés et il y a donc une nécessité de contrôler de façon plus étroite la distribution de poids moléculaire des polymères, afin que la miscibilité des composantes polymères puissent être améliorée, et que par conséquent les propriétés mécaniques et de transformation du polymère puissent être améliorées.

Le but de l'invention décrite ici est de fournir une nouvelle méthode pour préparer un système catalytique actif pour la polymérisation de polymères bimodaux.

Le but de l'invention décrite ici est aussi de fournir une nouvelle méthode de polymérisation pour préparer des polymères bimodaux.

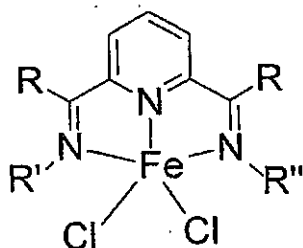
Un autre but de l'invention décrite ici est de fournir de nouveaux polymères bimodaux avec des propriétés mécaniques, chimiques et physiques améliorées.

En conséquence, l'invention décrite ici concerne une méthode pour préparer un composé catalytique adapté à la synthèse de polymères bimodaux qui comprend les étapes de :

- a) préparation de billes creuses de polyéthylène de taille et de forme contrôlées;
- b) séchage des billes creuses sous vide;
- c) imprégnation des billes creuses sèches avec une solution concentrée du catalyseur désiré sous pression réduite;
- d) remise lente à pression atmosphérique des billes creuses imprégnées;
- e) drainage de l'excès de liquide;
- f) séchage sous gaz inerte à pression atmosphérique.

Les billes creuses de polyéthylène sont préparées suivant les étapes de :

- i) préparation d'un composé catalytique supporté où le support est une bille poreuse de polystyrène fonctionnalisé et où le catalyseur imprégné sur le support est, un complexe à base de fer de formule générale (I)



(I)

où R sont identiques et des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbones et où R' et R'' sont identiques ou différents et sont des groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbones substitués ou non-substitués, ou des groupements aryles possédant de 1 à 20 atomes de carbones substitués ou non-substitués ;

- ii) activer le support avec l'agent activateur approprié;
- iii) alimenter en éthylène;
- iv) maintenir sous les conditions de polymérisation;
- v) extraire les billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

R sont identiques et sont préférentiellement des groupements alkyles de 1 à 4 atomes de carbones et plus préférentiellement, sont des groupements méthyles.



R' et R'' sont identiques ou différents et sont sélectionnés parmi des groupements alkyles ayant de 1 à 6 atomes de carbones substitués ou non-substitués, ou sont des groupements aryles ayant de 3 à 6 atomes de carbones substitués ou non-substitués. Préférentiellement, R' et R'' sont identiques et sont des phényles. Les substituants sur les phényles, si il y a, possèdent soit un effet inductif donneur ou attracteur soit un effet stérique.

Les substituants ayant un effet inductif attracteur ou donneur peuvent être sélectionnés parmi hydrogène ou un alkoxy, ou NO<sub>2</sub>, ou CN, ou CO<sub>2</sub>R, ou un alkyl ayant entre 1 et 20 atomes de carbone, ou un halogène ou CX<sub>3</sub> où X est un halogène, de préférence fluor, ou un deuxième cycle connecté aux positions 3 et 4, ou aux positions 4 et 5 ou aux positions 5 et 6.

L'environnement stérique du complexe à base de fer est déterminé par les substituants en position 2 et 6 et optionnellement en position 3, 4 et 5 sur les phényles.

Pour les effets stériques, les substituants privilégiés sur les phényles, si il y en a, peuvent être sélectionnés parmi tert-butyl, isopropyl ou méthyl. Les substituants les plus privilégiés sont isopropyl en position 2 et 6 ou méthyl en position 2, 4, et 6.

Les billes creuses sont séchées sous vide à des températures comprises entre -20 et 50 °C, de préférence à température ambiante (+/- 25 °C) afin d'éliminer toute trace de solvant.

Une solution de  $0,1 \times 10^{-3}$  à 1 molaire du catalyseur désiré est ajoutée aux billes creuses sèches, sous pression réduite et à température ambiante (+/- 25°C). Les solvant utilisés sont CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, ou CH<sub>3</sub>CN.

Les billes creuses imprégnées sont alors remises doucement à pression atmosphérique afin d'augmenter la quantité de catalyseur absorbé.

Avec cette pratique, les billes sont entièrement imprégnées avec le catalyseur désiré.

Avec une autre pratique en accord avec l'invention décrite ici, l'imprégnation des billes creuses peut être restreinte à leur surface. La méthode de préparation décrite ci-dessous est modifiée comme suit :

- le temps d'imprégnation est diminué (30 min contre 2h);
- l'imprégnation est réalisée sous pression atmosphérique.

De la même façon, avec une autre pratique en accord avec l'invention décrite ici, l'imprégnation de surface peut être enlevée afin de préparer un catalyseur localisé essentiellement à l'intérieur de la bille creuse. La méthode de préparation décrite ci-dessous est modifiée comme suit :

- après l'étape e) les billes séchées et imprégnées sont lavées rapidement afin d'éliminer le catalyseur présent en surface;
- elles sont rapidement drainées et séchées.

Rapide dans ce contexte signifie d'éliminer seulement le catalyseur présent en surface et couvre une période de temps allant de 20 secondes à 2 minutes, préférentiellement de 30 à 60 secondes.

Un système catalytique est ensuite préparé en activant le catalyseur supporté avec l'agent d'activation approprié.

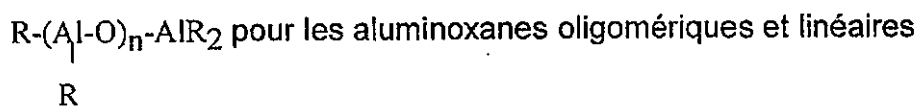
L'agent d'activation peut être choisi parmi les aluminoxanes ou alkyls aluminium ou les agents d'activation boré.

Les alkyls aluminium pouvant être utilisés ont une formule  $AlR_x$ , où chaque R est identique ou différent et peut être choisi parmi les halogénures ou parmi les

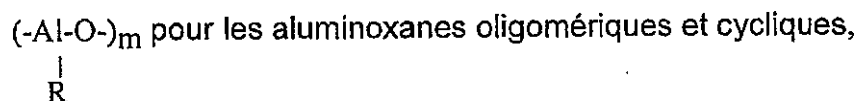
alkoxy ou alkyl ayant de 1 à 12 atomes de carbone et x étant compris entre 1 et 3. Les alkyls aluminium particulièrement efficaces sont les chlorures de dialkylaluminium, le meilleur étant le chlorure de diéthylaluminium ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ).

Les aluminoxanes sont utilisés pour activer le composé catalytique pendant la procédure de polymérisation, et tous les aluminoxanes décrits dans la littérature conviennent.

Les aluminoxanes préférentiels comprennent les alkyl aluminoxanes oligomériques linéaires et/ou cycliques représentés par les formules :



et



Où n est égal à 1-40, de préférence compris entre 10 et 20, m est égal à 3-40, de préférence 3-20 et R est un groupe alkyl  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , méthyl étant le meilleur. Le méthylaluminoxane (MAO) est plus préférentielement employé.

Les agents d'activation appropriés, à base de bore, peuvent comprendre les triphénylcarbénium boronate tels que tetrakis-pentafluorophényl-borato-triphénylcarbénium  $[\text{C}(\text{Ph})_3^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$  comme décrit dans EP-A-0,427,696.

D'autres agents d'activation boré adaptés sont décrits dans EP-A-0,277,004.

Le catalyseur est en contact avec l'agent d'activation pendant au moins 5 minutes, préférentiellement entre 30 secondes et 2 minutes. Le catalyseur activé est drainé et injecté dans la seconde zone de réaction avec le même ou un autre monomère. Le même ou un autre monomère est une alpha oléfine de 2 à 8 atomes de carbone.

Dans cette invention, les billes creuses de polyéthylène préparées dans la première zone de réaction possède une densité élevée et un haut poids moléculaire. Les conditions dans la seconde zone de réaction sont modifiées pour préparer un polymère de faible poids moléculaire et de faible densité. Le polymère final résultant est bimodal.

Préférentiellement, le réacteur utilisé dans l'invention décrite ici est un réacteur double boucle.

### Exemples.

Tous les réactifs et produits de départ, ont été obtenus chez des fournisseurs commerciaux, et utilisés après les purifications usuelles. Les solvants ont été séchés et distillés avant utilisation comme suit :

- sur sodium et benzophénone pour le toluène et le tétrahydrofurane (THF),
- sur sodium pour le méthanol
- sur pentoxide de phosphore pour le dichlorométhane (DCM)).

Toutes les réactions sans les billes ont été réalisées sur une rampe à vide sous atmosphère d'argon, en employant les techniques standards de Schlenk ou dans une boîte à gant Jacomex.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker DPX 200 à 200 MHz (pour  $^1\text{H}$ ) et 50 MHz (pour  $^{13}\text{C}$ ).

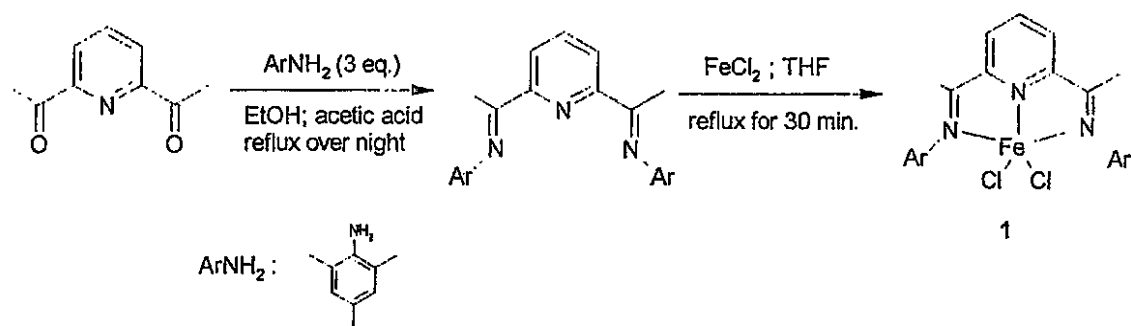
Les spectres infrarouge ATR ont été enregistrés sur un domaine de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  sur un microscope IR Centaurus.

Les spectres de masse haute résolution ont été obtenus sur un appareil Varian MAT 311 (mode ionisation électronique) au CRMPO ; Université de Rennes.

Les analyses élémentaires sont réalisées par le laboratoire du CNRS, Vernaison (France).

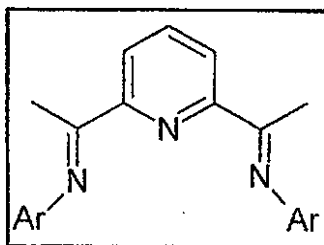
### Synthèse du catalyseur

La synthèse des bisimines à partir de la 2,6-diacétylpyridine a été réalisée comme décrit dans la littérature par exemple Britovsek et coll. (G.J.P. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Strömberg, A.J.P. White, D.J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 1999, 8728.). Pour réaliser le complexe du fer, la procédure décrite par Small et Brookhart (L. Small and M. Brookhart, in *Macromolecules*, 1999, 2120.) a été appliquée, c'est à dire le chlorure de fer (II) a été ajouté à la bisimine dans le THF. La réaction fut laissée sous agitation à reflux pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel fut ensuite refroidi à température ambiante. Le précipité de complexe de fer fut formé et le mélange fut filtré. Le précipité fut séché sous une pression réduite de 2 mm Hg.

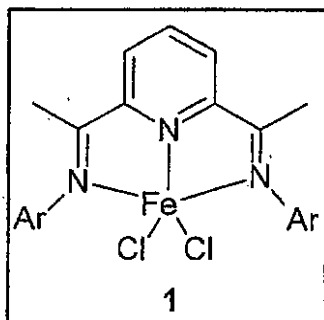


A une solution à reflux sous argon de 163 mg (1 mmol) de 2,6-diacétylpyridine dans 3 mL d'éthanol absolu furent ajoutés 406 mg (3 mmol) de 2,4,6-triméthylaniline. Après l'addition de quelques gouttes d'acide acétique glacial, la solution fut laissée à reflux pendant 20 heures à 90 °C.

Après retour à température ambiante, le produit cristallisa. Après filtration, le solide jaune fut lavé avec de l'éthanol froid et séché sous pression réduite pour donner 0,164 g (42%) de bisimine.

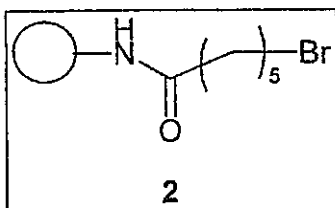


45.77 mg (0.23 mmol) de chlorure de fer(II) tétrahydraté furent séchés sous une pression réduite de 2 mm Hg à 120°C pendant 5 heures. Le chlorure de fer(II) fut ajouté à la bisimine dans le THF. La réaction fut laissée sous agitation à reflux pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel fut refroidi à température ambiante. Le complexe de fer fut formé sous forme d'un précipité, le mélange fut filtré et séché sous une pression réduite de 2 mm Hg pour donner 0.104 g (87%) de complexe bleu 1.



### Imprégnation des billes poreuses de polystyrène.

Sous argon, 0.44 mL (0.3 mmol) de triéthylamine furent ajoutés lentement à 177 mg (0.2 mmol) de billes de polystyrène AM-NH<sub>2</sub> Rapp polymere (1,13 mmol/g, 250-315 µm) dans 3.6 mL de dichlorométhane (DCM), suivi par l'addition de 0.36 mL (2.4 mmol) de chlorure de 6-bromohexanoyle. Le mélange réactionnel fut agité pendant 2 h à température ambiante sur un rotato avant d'être drainé. Les billes furent ensuite lavées deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol, deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol et séchées sous pression réduite pour donner 0,2 mmol de billes blanches **2**. Un test de Kaiser est réalisé afin de vérifier que la réaction est complète.

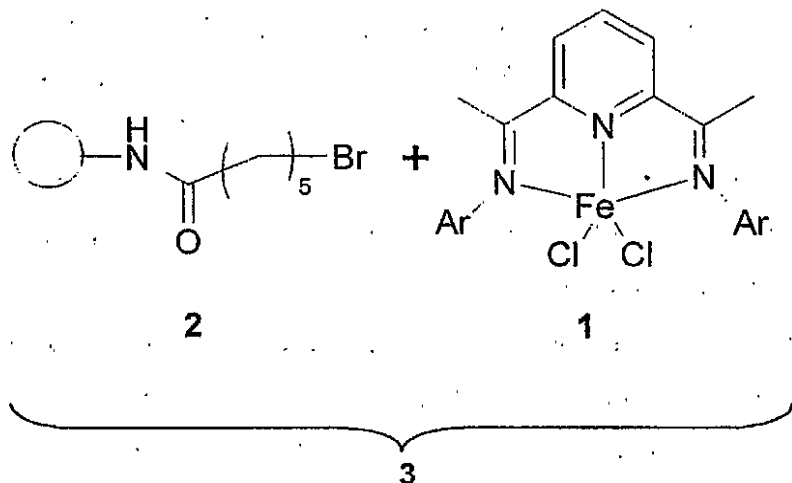


La réaction qui suit est entièrement réalisée dans une boîte à gant. Une solution de complexe de fer (**1**) de  $8.9 \times 10^{-3}$  M dans le DCM fut préparé en dissolvant 0.233 mg (0.0448 mmol) de complexe (**1**) dans 5 mL de DCM. Cette solution fut ajoutée aux billes (**2**). Le mélange réactionnel fut agité pendant 2 h à température ambiante sur un rotato. Les billes furent ensuite drainées, lavées rapidement avec 2 mL de DCM et séchées sous pression réduite. La même solution de complexe (**1**) fut préparée une seconde fois et ajoutée sur les billes. Le mélange réactionnel fut agité pendant 2 h à température ambiante sur un rotato. Les billes furent ensuite drainées, lavées rapidement avec 2 mL de DCM

et séchées sous pression réduite pour donner les billes bleus (3). La quantité de fer est mesuré :

Fe (ICP AES): 630 ppm (en masse).

Charge total de fer sur les billes (3):  $1.128 \times 10^{-2}$  mmol Fe / g de billes.



### Exemple 1.

#### Polymérisation de l'éthylène dans la première zone de réaction.

Sous argon, 55 mL de toluène suivi de 3,2 mL de MAO (30% en masse dans le toluène) furent introduits dans le réacteur en acier inoxydable de 200 mL. Le réacteur fut mis sous flux d'argon pendant 5 minutes. 8.4 mg de billes sèches (3) ( $9.47 \times 10^{-8}$  mol Fe) furent rapidement injectées dans le réacteur avec l'aide de 2 mL de toluène ajouté 2 minutes avant. Le réacteur fut mis de nouveau sous flux d'argon pendant 5 minutes. La température fut montée à 50°C, le réacteur fut mis sous 20 bar de pression d'éthylène et le mélange réactionnel fut laissé sous agitation pendant 3h. Quand le mélange réactionnel fut revenu à température ambiante et sous argon, la solution fut récupérée, les billes furent lavées avec de l'éthanol et séchées sous pression réduite pour donner 0,727 g de billes poreuses de polyéthylène ( $\varnothing$ : 0.5-1.5 mm). L'activité mesurée fut de 7,67 Tonnes de polyéthylène produit par mole de fer.



### Imprégnation des billes poreuses de polyéthylène avec un second catalyseur.

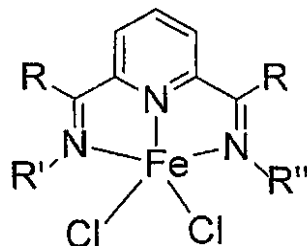
Dans une boîte à gants, les billes de polyéthylène (150 mg) furent lavées pendant une journée sur un rotato avec 5 mL de toluène. Une solution de  $5,7 \times 10^{-3}$  M de complexe de fer 1 dans le DCM fut préparée en dissolvant 6 mg ( $1,14 \times 10^{-5}$  mol) de complexe 1 dans 2 mL de DCM. Cette solution fut additionnée sur les billes dans un tube de Schlenk préalablement mis sous pression réduite. Les billes restèrent dans cette solution pendant 30 minutes. Après avoir été remises à pression atmosphérique, les billes furent drainées et lavées rapidement avec 1 mL de toluène et séchées sous flux d'argon pour donner des billes de polyéthylène de coloration grise représentées sur la photo 1.

### Polymérisation de l'éthylène dans la seconde zone de réaction.

Sous argon, 55 mL de toluène suivi de 4 mL de MAO (30% en masse dans le toluène) furent introduits dans un réacteur en acier inoxydable de 200 mL. Le réacteur fut mis sous flux d'argon pendant 5 minutes. 48 mg des billes sèches préparées dans l'étape précédente furent rapidement injectées sans toluène dans le réacteur. Le réacteur fut mis de nouveau sous flux d'argon pendant 2 minutes. La température fut montée à 50°C, le réacteur fut mis sous 20 bars de pression d'éthylène et le mélange réactionnel fut laissé sous agitation pendant 3h. Quand le mélange réactionnel fut revenu à température ambiante et sous argon, la solution fut récupérée, les blocs de polyéthylène furent lavés avec du méthanol et séchés sous pression réduite pour donner 0,838 g de blocs de polymère représentés sur la photo 2.

### REVENDEICATIONS.

1. Une méthode pour préparer un composé catalytique adapté pour la polymérisation de polymères bimodaux qui comprend les étapes de :
  - a) préparation de billes creuses de polyéthylène de taille et de forme contrôlées;
  - b) séchage des billes creuses sous vide;
  - c) imprégnation des billes creuses sèches avec une solution concentrée du catalyseur désiré sous pression réduite;
  - d) remise lente à pression atmosphérique des billes creuses imprégnées;
  - e) drainage de l'excès de liquide;
  - f) séchage sous gaz inerte à pression atmosphérique.
2. La méthode de la revendication 1 où l'imprégnation est réalisée sous pression atmosphérique avec un temps d'imprégnation de moins de 1h.
3. La méthode de la revendication 1 où après l'étape e) les billes séchées et imprégnées sont lavées pendant une période de 30 à 60 secondes et sont rapidement drainées et séchées.
4. La méthode de l'une des revendications 1 à 3 où les billes creuses de polyéthylène sont préparées suivant les étapes de :
  - i) préparation d'un composé catalytique supporté où le support est une bille poreuse de polystyrène fonctionnalisé et où le catalyseur imprégné sur le support est un complexe à base de fer de formule générale (I)



(I)

où R sont identiques et des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbones et où R' et R'' sont identiques ou différents et sont des groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbones substitués ou non-substitués, ou des groupements aryles possédant de 1 à 20 atomes de carbones substitués ou non-substitués ;

- ii) activation du support avec l'agent activateur approprié;
- iii) injection de l'éthylène;
- iv) maintien des conditions de polymérisation;
- v) extraction de billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

5. La méthode de la revendication 4 où R est un groupement méthyle.

6. La méthode de la revendication 4 ou de la revendication 5 où R' et R'' sont les mêmes et sont des groupements phényles substitués ou non.

7. La méthode de la revendication 6 où les substituants sur les groupements phényles sont situés en positions 2 et 6, sont les mêmes et sont des groupements isopropyles.

8. Un composé catalytique obtenu par la méthodes selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Un système catalytique pour préparer un polymère bimodal comprenant:
  - a) Le composé catalytique de la revendication 8;
  - b) Un agent d'activation.
10. Le système catalytique de la revendication 9 où l'agent d'activation est le méthylaluminoxane.
11. Une méthode pour préparer un polymère bimodal comprenant les étapes de:
  - a) préparation de billes creuses avec le premier polymère d'éthylène dans la première zone de réaction;
  - b) récupération des billes creuses de polyéthylène de la première zone de réaction;
  - c) préparation du système catalytique selon l'une des revendications 9 ou 10 entre les deux zones de réaction;
  - d) injection du système catalytique de l'étape c) et du second monomère dans la seconde zone de réaction;
  - e) maintien sous conditions de polymérisation;
  - f) récupération d'un polymère bimodal.
12. La méthode de la revendication 11 où le second monomère est une alpha oléfine possédant de 2 à 8 atomes de carbone.
13. La méthode de la revendication 11 ou de la revendication 12 où la première et la seconde zones de réaction sont des réacteurs en boucle.
14. Un polymère bimodal obtenu par la méthode selon l'une des revendications 11 à 13.
15. Utilisation du système catalytique de la revendication 9 pour préparer les polymères bimodaux.

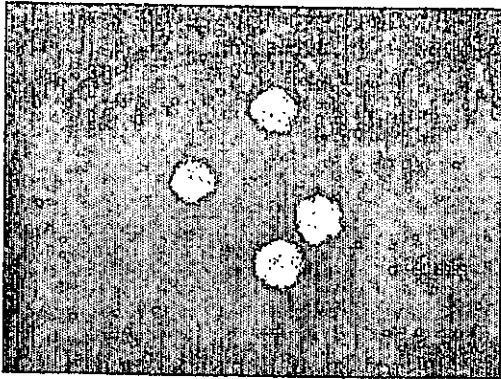


Photo 1

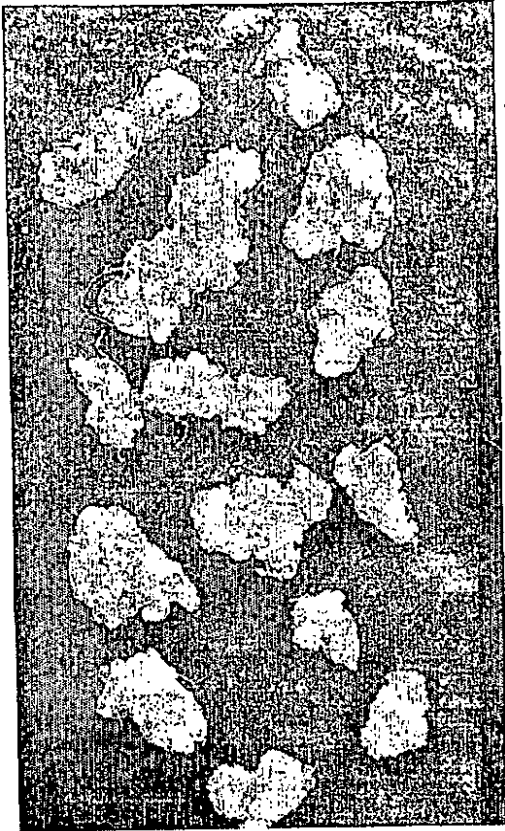


Photo 2



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		F-884 FR
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0311391
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
Polyéthylène bimodal		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
ATOFINA Research Centre National de la Recherche Scientifique		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	LAVASTRE
	<b>Prénoms</b>	Olivier
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	La Mazure
	<b>Code postal et ville</b>	131514910 Gahard, FRANCE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	GALLARD
	<b>Prénoms</b>	Laurent
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	L'Isle Rue des Pêcheurs
	<b>Code postal et ville</b>	171911710 Villers-sur-Chize, FRANCE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	RAZAVI
	<b>Prénoms</b>	Abbas
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	35, Domaine de la Brisée
	<b>Code postal et ville</b>	1317101010 Mons, BELGIQUE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Francis LEYDER Mandataire agréé près l'office belge de la propriété industrielle		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**